



(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 236 537 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 08 F 8/00
C 08 F 12/12

BEST AVAILABLE COPY

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 209 836 4

(22) 18.12.78

(44) 11.06.86

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Anton, Elisabeth, Dipl.-Chem.; Plaschil, Edgar, Dipl.-Chem.; Griehl, Volker, Dipl.-Chem.; Urban, Otto, Dipl.-Chem.; Schulz, Hans-Peter; Stubenrauch, Dieter, DD

(54) Verfahren zur Funktionalisierung von α -Methylstyrol-Oligomeren

(57) Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Funktionalisierung von „lebenden“ α -Methylstyrol-Oligomeren, wobei als Funktionalisierungsmittel Kohlendioxid, Äthylenoxid, Propylenoxid und Schwefelkohlenstoff eingesetzt werden. Ziel der Erfindung ist es, bei der Einführung funktioneller Gruppen in die aktiven Zentren der α -Methylstyrol-Oligomeren minimale Funktionalitätsverluste durch Nebenreaktionen eintreten zu lassen, um Oligomere mit hohen Gebrauchswerteigenschaften zu erhalten. Verfahrensgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Einführung von Carboxylgruppen Kohlendioxid aus einem konzentrischen Ringspalt mit hoher Geschwindigkeit mit einer zentral strömenden zerstäubten „lebenden“ α -Methylstyrol-Oligomerlösung zusammentrifft. Bei flüssigen oder verflüssigten Funktionalisierungsmitteln erfolgt die Umsetzung auf einer rotierenden Scheibe. In beiden Fällen entstehen Gele, die durch Hydrolyse in die entsprechenden Säuren oder Alkohole überführt werden. Das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten der α -Methylstyrol-Oligomerlösung zum Kohlendioxid beträgt 1:20 bis 1:600, bei flüssigen oder verflüssigten Funktionalisierungsmitteln wie z. B. Alkylenoxiden oder Schwefelkohlenstoff, werden Strömungsgeschwindigkeiten von 1:0,1 bis 1:10 angewandt. Die Umsetzungstemperaturen liegen zwischen 253 K und 293 K, vorzugsweise bei 273 K.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Funktionalisierung von α -Methylstyrol-Oligomeren, die durch anionische Polymerisation hergestellt werden und Molekulargewichte von 500–800 aufweisen, durch Umsetzung mit geeigneten gasförmigen oder flüssigen Reagenzien, insbesondere CO_2 , Äthylenoxid, Propylenoxid oder Schwefelkohlenstoff zu entsprechenden Säuren, Alkoholen oder deren Alkali-Verbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß bei Temperaturen zwischen 253 und 293 K, vorzugsweise 273 K entweder mit Hilfe des mit einer Geschwindigkeit von 0,5–20 m/sec., vorzugsweise 1–4 m/sec. strömenden gasförmigen Reagenz die zentral strömende, 10–50 Gew.-%, vorzugsweise 20–40 Gew.-%, enthaltende „lebende“ Oligomerlösung in einem polaren Lösungsmittel in Partikel mit einem Teilchendurchmesser von 1–100 μm zerstäubt wird, wobei der Vordruck für die Oligomerlösung 0,6 MPa und für das gasförmige Reagenz 0,8 MPa sowie das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten von flüssiger zu gasförmiger Komponente 1:20 bis 1:600, vorzugsweise 1:50 bis 1:300 beträgt, oder die „lebende“ Oligomerlösung mit dem flüssigen bzw. verflüssigten Reagenz auf einer mit hoher Geschwindigkeit rotierenden Scheibe umgesetzt wird, wobei das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten von Oligomerlösung zum Funktionalisierungsreagenz 1:0,01 bis 1:10, vorzugsweise 1:0,1 bis 1:0,3 beträgt und die Vordrücke der Reagenzien ebenfalls 0,6 MPa bzw. 0,8 MPa sind.

Anwendungsgebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Funktionalisierung von „lebenden“ α -Methylstyrol-Oligomeren, die nach einem anionischen Polymerisationsmechanismus hergestellt werden. Nach diesem Verfahren wird ein „lebendes“ α -Methylstyrol-Oligomeres mit einem geeigneten gasförmigen Reagenz, insbesondere Kohlendioxid, oder auch mit einem geeigneten flüssigen Reagenz, insbesondere Äthylenoxid, Propylenoxid oder Schwefelkohlenstoff, zu einem Oligomeren mit endständigen funktionellen Gruppen umgesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Einführung von funktionellen Gruppen durch geeignete gasförmige und flüssige Reagenzien in „lebende“ Oligomere und Polymere ist bekannt, wobei verschiedene Verfahren bisher zur Anwendung kamen.

So werden nach der JA-OS 7011153 zur Carboxylierung in einer sich drehenden Trommel Kohlendioxid als geeignetes gasförmiges Reagenz und „lebende“ Oligomerlösung mit einer Konzentration bis zu 16% Feststoffgehalt kontinuierlich eingefahren, wobei sich ein Film bis zu einer Dicke von 5 mm auf der Trommelinnenwand ausbildet.

Die Reaktionszeit der Carboxylierungsreaktion beträgt dabei mehr als 0,5 sec., vorzugsweise 1–30 sec., ehe die „lebende“ Oligomerlösung sich mit dem Kohlendioxid umgesetzt hat.

In der DE-AS 1520468 werden „lebende“ Oligomerlösung und Kohlendioxid in einer T-förmig gestalteten Mischbatterie im Bereich der Einmündung beider Schenkel zur Reaktion gebracht, wobei die Reaktionszeit bei einer vorzugsweise Reaktionstemperatur von 273 K bis zu 5 sec. betragen kann. Die Konzentration der „lebenden“ Polymerlösung liegt unter 20 Gew.-%, vorzugsweise bei 8 bis 12 Gew.-%. Nach dieser Verfahrensweise werden 1,1 bis 1,57 Gew.-% Carboxylgruppen in die Polymeren eingebaut.

In einem weiteren Verfahren nach US-PS 3227701 wird zur Einführung von Carboxylgruppen in „lebende“ Polymere die Polymerlösung mit Hilfe einer rotierenden Scheibe zentrifugal in einen mit Kohlendioxidgas gefüllten Behälter bei etwa 277,5 K zerteilt, wobei Tetrahydrofuran und Diäthyläther als Lösungsmittel verwendet werden.

In mehreren Patentschriften (US-PS 3070579 und 3 134745) wird die Einführung von Carboxyl-, Hydroxyl- und Carbodithiogruppen beschrieben, wonach in die „lebenden“ Polymerlösungen das gasförmige Reagenz bis zur Entfärbung der Lösung eingeleitet oder im Falle von flüssigen Reagenzien ein Überschuß auf einmal unter intensivem Rühren hinzugegeben werden.

Die Einführung von funktionellen Gruppen in „lebende“ Polymere mit geeigneten Reagenzien, insbesondere Kohlendioxid, Äthylenoxid, Propylenoxid und Schwefelkohlenstoff, weist mehrere typische Kennzeichen auf bzw. ist mit nachteiligen Folgeerscheinungen verbunden.

Jede Umsetzung von „lebenden“ Polymeren ist mit einer sprunghaften Erhöhung der Viskosität der Reaktionsmasse gekoppelt, welche aus den starken Assoziationskräften zwischen den endständigen funktionellen Gruppen der Polymermoleküle des Reaktionsproduktes auf Grund ihres Salzcharakters resultieren. Der Grad der Viskositätssteigerung ist dabei um so größer, je höher der Gehalt an salzartigen funktionellen Gruppen ist. So entstehen durch die Umsetzung mit CO_2 primär die Alkalisalze der Oligo-organo-dicarbonsäuren mit Alkylenoxiden die entsprechenden Alkoholate und mit CS_2 die jeweiligen Alkalisalze der Carbodithiosäuren. Die Gewinnung dieser Zwischenprodukte kann durchaus wünschenswert sein. Diese Erscheinung führt bei unvollständiger Umsetzung der „lebenden“ Polymeren mit Kohlendioxid, Äthylenoxid, Propylenoxid oder Schwefelkohlenstoff zu Nebenreaktionen, die den Gehalt an funktionellen Gruppen im Polymeren herabsetzen und mit einem unerwünschten Anstieg der mittleren Molmasse verbunden sind.

So ist z. B. aus der Zeitschrift J. Polym. Sci. Part. A-Z (1964) 10, S. 4545–4550 bekannt, daß neben der Carboxylierungsreaktion zwischen „lebenden“ Polymermolekülen einerseits und Polymermolekülen mit endständigen Carboxylgruppen andererseits eine Kopplungsreaktion unter Bildung von Verbindungen mit höherer Molmasse (z. B. Ketone, Carbinole usw.) abläuft. Die Auswirkungen dieser Kopplungsreaktionen äußern sich am Reaktionsprodukt in Form eines Anstiegs der Molmasse und eines Absinkens des Carboxylgruppengehalts. In analoger Weise treten Nebenreaktionen auf, wenn anstelle von Kohlendioxid Schwefelkohlenstoff als Abbruchreagenz verwendet wird.

Der Einsatz von Äthylenoxid und Propylenoxid als Abbruchreagenz von „lebenden“ Polymerlösungen führt zu sehr festen Gelen. Die Folge davon ist, daß „lebende“ Polymerlösung vom Gel leicht eingeschlossen wird und für eine Umsetzung mit dem Alkylenoxid nicht mehr zugänglich ist. Eine niedrigere Funktionalität ist die nachteilige Folge.

Bedingt durch die eingangs erläuterten typischen Kennzeichen und die daraus resultierenden nachteiligen Folgeerscheinungen der Funktionalisierung ist die Funktionalisierung aller „lebenden“ Kettenenden mit Hilfe der bekannten Verfahren nicht

gewährleistet. Die beispielsweise vollständige Unterdrückung der unerwünschten Nebenreaktionen als eine wesentliche Bedingung eines gleichmäßig schnellen Ablaufs der Funktionalisierungsreaktion setzt eine intensive Vermischung beider Reaktionspartner voraus. Dieser intensiven Vermischung, gleichbedeutend mit einer ständigen konvektiven Erneuerung der Reaktionsflächen zwischen beiden Reaktionspartnern, wirkt jedoch die sprunghafte Viskositätssteigerung, die bis zum Gel führt, entgegen.

Im Rahmen der bekannten Verfahren versucht man dem entgegenzuwirken, indem einerseits der Anteil an „lebenden“ Polymeren in der Lösung auf 8–12 Gew.-% begrenzt und andererseits die „lebende“ Polymerlösung bis zu einem Gehalt von ca. 15 Gew.-% mit einem polaren Lösungsmittel verdünnt wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, α -Methylstyrol-Oligomere mit funktionellen Gruppen, insbesondere Carboxyl-, Hydroxyl- und Carbodithiogruppen oder deren Alkalisalze herzustellen, wobei bei der Einführung der funktionellen Gruppen in die aktiven Zentren der α -Methylstyrol-Oligomeren minimale Funktionalitätsverluste durch Nebenreaktionen auftreten und funktionalisierte α -Methylstyrol-Oligomere nahe 100% der theoretisch erzielbaren Funktionalität enthalten werden. Die Funktionalisierung soll gegenüber dem bekannten Stand der Technik eine verbesserte Ökonomie aufweisen, in dem bei insgesamt geringerem Lösungsmittelaufwand Produkte mit höheren Gebrauchseigenschaften entstehen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Funktionalisierung von α -Methylstyrololigomeren zu entwickeln, das den obigen Anforderungen genügt.

Für carboxylgruppenhaltige α -Methylstyrololigomere wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß mit Hilfe eines mit sehr großer Geschwindigkeit aus einer, konzentrischen Ringspalt austretenden gasförmigen CO_2 -Ströme ein gleichzeitig mit einer geringeren Geschwindigkeit austretender flüssiger Strom einer „lebenden“ α -Methylstyrol-Oligomerlösung innerhalb des konzentrischen Ringspaltes in sehr kleine Partikel von 1–100 μm zerstäubt wird, welche beim Zusammenprallen mit dem gasförmigen Kohlendioxid augenblicklich zu Gel oder Feststoffteilchen carboxyliert und mit hoher Geschwindigkeit aus der Reaktionszone getragen werden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Kohlendioxids beträgt 0,5–20 m/sec vorzugsweise 1–4 m/sec bei einem Vordruck von 0,8 MPa, während der Vordruck der Oligomerlösung auf 0,6 MPa eingestellt wird.

Für Hydroxyl- und Carbodithiogruppen enthaltende α -Methylstyrol-Oligomere wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die unter 0,6 MPa stehende „lebende“ α -Methylstyrol-Oligomerlösung sowie die flüssigen bzw. verflüssigten Funktionalisierungsreagenzien, die unter einem Druck von 0,8 MPa stehen, insbesondere Alkylperoxide wie Äthylenoxid oder Propylenoxid und Schwefelkohlenstoff, voneinander getrennt auf eine rotierende horizontale Scheibe mit hoher Geschwindigkeit auftreffen, wobei sich ein Film von geringer Stärke ausbildet.

Beim Zusammentreffen von „lebender“ Polymerlösung und Funktionalisierungsreagenz auf der rotierenden Scheibe entstehen augenblicklich Gel- oder Feststoffteilchen, die durch die Zentrifugalkraft als farblose Masse an die Wand des Reaktionsgefäßes geschleudert und von da abgeführt werden. Das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten der „lebenden“ α -Methylstyrol-Oligomerlösung zu dem Funktionalisierungsreagenz beträgt 1:0,01 bis 1:10, vorzugsweise 1:0,1 bis 1:0,3.

Sowohl bei Kohlendioxid als auch bei den Alkylperoxiden sowie Schwefelkohlenstoff wird die Funktionalisierung im Temperaturbereich von 293–253 K, vorzugsweise bei 273 K, durch indirekte Kühlung der miteinander reagierenden Ströme vorgenommen.

Die Konzentration des „lebenden“ α -Methylstyrol-Oligomeren in Tetrahydrofuran sowie in Äther-Kohlenwasserstoff-Gemischen beträgt 10–50 Gew.-%, vorzugsweise 20–40 Gew.-%.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten α -Methylstyrol-Oligomeren mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 4–6 können nach bekannten Verfahren der anionischen Polymerisation erfolgen. (US-PS 2985594).

Beispiel 1

Zur Herstellung der „lebenden“ α -Methylstyrol-Oligomerlösung wurde die nachfolgende Rezeptur angewandt:

α -Methylstyrol	945 Gew.-Tl.
Natrium	88 Gew.-Tl.
Tetrahydrofuran	3 100 Gew.-Tl.
Temperatur	298 K
Zeit	5 h

Das ketylgereinigte Lösungsmittel Tetrahydrofuran wurde in einem unter Argon befindlichen Sulfierkolben vorgelegt, danach die Gesamtmenge Natrium in Schnitzform von ca. 5 mm Durchmesser hinzugegeben und unter Rühren das gereinigte α -Methylstyrol gleichmäßig innerhalb von 2 Stunden zutropft. Nach 5 Stunden wurde die „lebende“, ca. 25%ige α -Methylstyrol-Oligomerlösung vom nichtumgesetzten Natrium unter Argon abgetrennt.

Das oligomere α -Methylstyrol hatte ein Molekulargewicht von 500.

Das „lebende“ Oligomere wurde nach der erfindungsgemäßen Verfahrensweise carboxyliert, indem die auf 263 K vorgekühlte Oligomerlösung unter einem Druck von 0,6 MPa mit einer Geschwindigkeit von 10 l/h durch eine senkrecht angeordnete runde Öffnung in das Reaktionsgefäß gedrückt und gleichzeitig das Kohlendioxid unter einem Druck von 0,8 MPa mit einer Geschwindigkeit von 2500 l/h zudosiert wurde. Das „lebende“ α -Methylstyrol-Oligomere fiel als viskose Lösung an und wurde mit wasserfreier HCl in stöchiometrischem Verhältnis zum Natrium in die Dicarbonsäure überführt, wobei Natriumchlorid ausfällt. Durch Zugabe von fester Soda wurde die Lösung neutralisiert und im Anschluß daran erfolgte eine Abtrennung des Natriumchlorids sowie der Soda durch Filtration. Von dem carboxylierten Oligomeren wurde ein Molekulargewicht durch

Dampfdrucksmose von 670 und ein Carboxylgehalt von 13,1% ermittelt, was einer Funktionalität von 1,95 entspricht. Es wurde ein nahezu bifunktionelles oligomeres α -Methylstyrol erhalten. Wie das Molekulargewicht ausweist, traten keine Kopplungsreaktionen im Verlauf der Umsetzung mit CO_2 auf. Das nach dem in der DE-AS 1 520 468 beschriebenen Verfahren hergestellte Polymere auf Basis Butadien wies nur einen Carboxylgehalt von 1,57 Gew.-% auf. Der theoretische Carboxylgehalt entsprechend der Initiator- und Monomerkonzentration müßte jedoch 4,17 Gew.-% betragen.

Beispiel 2

Ein bifunktionelles Dinatrium- α -Methylstyrol-Oligomeres mit einem Molekulargewicht von 580 wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1, jedoch in einem THF/Toluol-Lösungsmittelgemisch und einer Konzentration an oligomeren α -Methylstyrol von 40 Gew.-% hergestellt und unmittelbar danach mit Äthylenoxid verfahrensgemäß umgesetzt. Die „lebende“ α -Methylstyrol-Oligomerlösung sowie das verflüssigte Äthylenoxid wurden dabei unter Drücken von 0,6 bis 0,8 MPa und Geschwindigkeiten von 10 l bzw. 2,5 l/h über voneinander getrennte Kapillarleitungen in unmittelbarer Nähe der rotierenden Achse auf die Scheibe gedrückt, wo die Funktionalisierung bei 273 K erfolgte. Die Funktionalisierungstemperatur in der Reaktionszone wurde durch entsprechende Kühlung der beiden Flüssigkeitsströme eingestellt. Das verfahrensgemäß hydroxylierte oligomere α -Methylstyrol fiel als festes Gel an. Anschließend wurde das Alkalisalz durch Zugabe von Wasser im Molverhältnis 3:1, bezogen auf Natrium, in die Dihydroxyverbindung überführt. Es bildeten sich dabei 2 Schichten aus. Die untere wäßrige Schicht mit der bei der Hydrolyse entstandenen Natronlauge wurde von der Oligomerlösung abgetrennt. Die Oligomerlösung wurde bis zur Neutralität gewaschen und im Anschluß daran wurde das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bei 340 K unter Vakuum entfernt.

Das auf diese Weise erhaltene α -Methylstyrol-Oligomere wies folgende Eigenschaften auf:

Molekulargewicht	680
OH-Zahl	157 (4,76%)
Funktionalität	1,91

Beispiel 3

Eine nach Beispiel 1 hergestellte 30 Gew.-%ige Tetrahydrofuranlösung eines „lebenden“ α -Methylstyrol-Oligomeren mit einem Molekulargewicht von 600 wurde wie unter Beispiel 2, jedoch mit Schwefelkohlenstoff als Abbruchreagenz, bei 273 K in der Reaktionszone umgesetzt.

Die „lebende“ Oligomerlösung wurde mit einer Geschwindigkeit von 20 l/h und der Schwefelkohlenstoff mit einer Geschwindigkeit von 3 l/h der rotierenden Scheibe zugeführt.

Dabei entstand eine rötliche leicht viskose Lösung. Durch Eingießen in die fünffache Menge Methanol, das mit wäßriger Salzsäure angesäuert war, wurde das Alkalisalz in die Carbodithiosäure überführt. Das α -Methylstyrol-Oligomere mit den Carbodithiogruppen fiel als leicht oranger Niederschlag aus. Er wurde vom Fällmittel abgetrennt, gewaschen und bei 305 K unter Vakuum getrocknet. Das so erhaltene α -Methylstyrol-Oligomere wies folgende Eigenschaften auf:

Molekulargewicht	760
Carbodithiogruppengehalt	18,6 Gew.-%
Schwefelgehalt	16,0 Gew.-%
Funktionalität	1,84